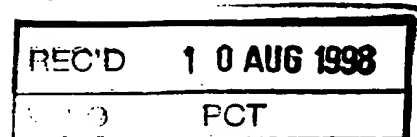


CT/EP 98 / 0 38 59



# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 14 AVR. 1998

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département

**Best Available Copy**

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

**SIEGE**

26 bis rue de Saint Petersburg  
75003 PARIS Cedex 05  
Téléphone : 01 53 04 53 04  
Télécopie : 01 42 93 59 30

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## BREVET D'INVENTION, CERTIFICAT D'UTILITÉ

cerfa

N° 55-1328

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Confirmation d'un dépôt par télécopie

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : (1) 42.94.52.52 Télécopie : (1) 42.93.59.30

DATE DE REMISE DES PIÈCES - 3 JUL. 1997

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL 97 08688 -

DEPARTEMENT DE DÉPÔT 28

DATE DE DÉPÔT 03 JUL. 1997

2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

☒ brevet d'invention ☐ demande divisionnaire

☐ certificat d'utilité ☐ transformation d'une demande de brevet européen

☐ demande initiale

☐ brevet d'invention

Établissement du rapport de recherche ☐ diffère ☒ immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance ☐ oui ☐ non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE  
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

RHODIA SERVICES

ESSON Jean-Pierre

Direction de la Propriété Industrielle

CRIT-CARRIERES BP 62

69192 SAINT-FONS CEDEX

n° du pouvoir permanent 5120

références du correspondant R 97070

numéro de téléphone 04 72 93 69 52

STRUCTURE MULTICOUCHE A BASE DE POLYAMIDES ET TUBE OU CONDUIT A STRUCTURE MULTICOUCHE

3 DEMANDEUR (S) n° SIREN code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

NYLTECH ITALIA

Forme juridique

Nationalité (s) ITALIENNE

Adresse (s) complète (s)

Via 1° Maggio, 80

0020 CERIANO LAGHETTO

Pays

ITALIE

4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs ☐ oui ☒ non Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES ☐ requise pour la 1ère fois ☐ requise antérieurement au dépôt : joindre copie de la décision d'admission

6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE

pays d'origine numéro date de dépôt nature de la demande

7 DIVISIONS antérieures à la présente demande n° date n° date

8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (nom et qualité du signataire - n° d'inscription)

ESSON Jean-Pierre

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION SIGNATURE APRES ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI

D. GIRAUD



# BREVET D'INVENTION, CERTIFICAT D'UTILITE

## DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'un des inventeurs)

### DIVISION ADMINISTRATIVE DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Tél. (1) 42 94 62 62 - Télécopie (1) 42 93 69 60

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

970 8688

R 97070

### TITRE DE L'INVENTION :

STRUCTURE MULTICOUCHE A BASE DE POLYAMIDES ET TUBE OU CONDUIT  
A STRUCTURE MULTICOUCHE

### LE (S) SOUSSIGNÉ (S)

NYLTECH ITALIA  
Via, 1° Maggio, 80  
20020 CERIANO LAGHETTO (MI) ITALIE

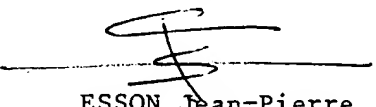
### DÉSIGNE (NT) EN TANT QU'INVENTEUR (S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

PEDUTO Nicolangelo  
Via Mazzucchelli 11  
20031 CESANO MADERNO (MI) ITALIE

SPERONI Franco  
Via Monte Rosa 11  
20020 CERIANO LAGHETTO (MI) ITALIE

**NOTA :** A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire Saint-Fons le 3 juillet 1997

  
ESSON Jean-Pierre

# DOCUMENT COMPORTANT DES MODIFICATIONS

PAGE(S) DE LA DESCRIPTION OU DES REVENDICATIONS OU PLANCHE(S) DE DESSIN			R.M.*	DATE DE LA CORRESPONDANCE	TAMPON DATEUR DU CORRECTEUR
Modifiée(s)	Supprimée(s)	Ajoutée(s)			
4, 5, 6, 10				18/11/1997	BC - 25 NOV. 1997

Un changement apporté à la rédaction des revendications d'origine, sauf si celui-ci découle des dispositions de l'article 28 du décret du 19 septembre 1979, est signalé par la mention "R.M." (revendications modifiées).

BT 244 / 171180

## STRUCTURE MULTICOUCHE A BASE DE POLYAMIDES ET TUBE OU CONDUIT A STRUCTURE MULTICOUCHE

5

La présente invention concerne une structure multicouche à base de polyamides, notamment convenable pour la fabrication de tubes ou conduits destinés à transporter des fluides liquides comme des alcools, des carburants liquides, des carburants pouvant  
10 contenir des composés oxygénés tels que, par exemple des alcools, ou des fluides réfrigérants.

Elle concerne plus particulièrement une structure multicouche présentant des propriétés barrières améliorées, notamment vis-à-vis des fluides indiqués ci-dessus, et des propriétés élevées de souplesse et de résistance aux conditions d'environnement.

15 L'utilisation de tubes, conduits en plastique pour le transport de fluide tel que les carburants dans les moteurs à explosion est connue. Par exemple, des tubes ou conduits en polyamide 12 sont souvent utilisés dans les véhicules automobiles.

Toutefois, les normes concernant la construction des véhicules, notamment celles tendant à lutter contre la pollution atmosphérique générée par ceux-ci deviennent de  
20 plus en plus contraignantes.

En conséquence, les tubes ou conduits à structure monocouche, par exemple réalisés en polyamide 12 ne peuvent respecter les nouvelles spécifications concernant les émissions de vapeur de carburant dans les automobiles. Ainsi, il devient très difficile de respecter les normes et caractéristiques requises concernant la propriété barrière  
25 aux vapeurs de carburant tout en conservant des propriétés mécaniques convenables, telles que la souplesse, la résistance au craquage ou la stabilité dimensionnelle.

Pour remédier à ces inconvénients, il a été proposé des tubes ou conduits à structure multicouche comprenant une couche de polyamide, notamment polyamide 11 ou 12 et une couche de copolymère éthylène/alcool vinylique (voir brevets FR 2 579  
30 290, EP 0 428 834, EP 0 428 833). Toutefois, l'utilisation de ces tubes a démontré qu'ils ne pouvaient répondre à toutes les caractéristiques requises pour l'utilisation dans les moteurs à explosion.

Il a également été proposé une structure multicouche comprenant comme couche externe, une couche en polyamide 11 ou 12 et comme couche interne, une couche en  
35 polyfluorovinyldène (par exemple, US5284184). Dans certains cas, le polyfluorovinyldène est plastifié avec notamment un benzène sulfonamide, dans d'autres cas, tels que celui du précédent brevet, une couche d'adhésion entre les deux couches de polyfluorovinyldène et de polyamide est nécessaire. Toutefois, comme dans le cas précédent, de telles structures ne peuvent pas satisfaire les caractéristiques

requis pour l'application principale de celle-ci, par exemple les conduits de carburant des moteurs à explosion. Notamment, elle présente un défaut dans l'adhérence entre les couches, donc une insuffisante cohésion de la structure.

Pour améliorer l'adhérence entre ces couches et donc les propriétés d'ensemble de la structure multicouche, il a été proposé d'utiliser une composition de polyfluorovinylidène comprenant soit un polymère glutarimide (EP 0 637 511) soit un copolymère acrylate comprenant au moins des fonctions anhydrides obtenues par cyclisation de deux fonctions carboxyliques voisines. Toutefois, l'adhérence entre les différentes couches de la structure et les propriétés mécaniques de celle-ci se dégradent au cours du vieillissement.

Un des buts de la présente invention est de proposer une structure multicouche à propriétés barrière améliorées, une meilleure résistance aux conditions environnantes et présentant un ensemble de propriétés mécaniques convenables pour la fabrication ou réalisation de conduits ou tubes de transport de fluides, notamment des carburants hydrocarbonés. De plus, cette composition présente une remarquable stabilité dimensionnelle quand elle est en contact avec les carburants oxygénés tels que les carburants contenant de l'alcool.

A cet effet, l'invention propose une structure multicouche comprenant au moins une couche interne et au moins une couche externe superposées. Selon l'invention, au moins la couche interne est formée à partir d'une composition comprenant au moins un polyamide thermoplastique et au moins un agent modificateur de la résistance aux chocs présent à une concentration pondérale comprise entre 10 et 50 % de ladite composition, et en ce qu'au moins la couche externe est formée à partir d'une composition comprenant comme matrice polymérique une composition polyamide choisie dans le groupe comprenant :

- (i) un copolymère thermoplastique obtenu par copolymérisation de  $\epsilon$ -caprolactame avec au moins un des monomères choisis dans le groupe comprenant :
  - un aminoacide comprenant au moins 9 atomes de carbone, ou le lactame correspondant
  - un mélange d'hexaméthylènediamine avec un diacide comprenant au moins 9 atomes de carbone,

le rapport pondéral entre l' $\epsilon$ -caprolactame et le total hexaméthylènediamine et diacide et/ou dudit aminoacide étant compris entre 4 et 9, ou

- (ii) un mélange d'au moins ledit copolymère thermoplastique et d'au moins un second polyamide ou copolyamide thermoplastique obtenu par polymérisation de monomères comprenant moins de 9 atomes de carbone. La teneur pondérale du second polymère ou copolymère dans la matrice polymérique est comprise entre 0 et 80 % en poids, de préférence entre 0 et 40 % en poids.

La composition formant la couche externe comprend également un agent modifiant la résilience présent à une teneur pondérale comprise de préférence entre 5 et 50 % environ de la composition thermoplastique quand celle-ci contient un mélange de copolymère thermoplastique et d'un second polyamide conformément à la définition  
5 (ii) ci-dessus..

La structure de l'invention présente deux couches dont les matrices polymériques sont à base de polymères de structures chimiques voisines voire identiques permettant d'obtenir un bon accrochage entre les couches sans utilisation de couche intermédiaire de liaison. En outre, la couche interne présente des propriétés barrières élevées  
10 notamment aux mélanges d'hydrocarbures utilisés comme carburant dans les moteurs à explosion interne et une très bonne stabilité dimensionnelle même en présence de composés alcooliques qui peuvent être présents dans les carburants cités ci-dessus. Cette couche interne confère également à la structure de l'invention des propriétés mécaniques élevées de résistance à la traction, élongation à la rupture, résistance aux  
15 chocs à froid. Ainsi, la structure de l'invention possède une résistance élevée à l'éclatement sous pression.

La structure de l'invention présente également une résistance élevée à l'agression des conditions extérieures, car la couche externe a une résistance élevée au stress-cracking dans les solutions d'halogénures métalliques et plus particulièrement au test  
20  $\text{ZnCl}_2$ , et cela même pour une épaisseur de couche faible.

En effet, selon une autre caractéristique de l'invention, l'épaisseur de la couche externe peut être très faible, voire inférieure à 0,1 mm. Toutefois, l'épaisseur de la couche externe n'est pas critique pour obtenir le résultat technique de l'invention. Elle sera déterminée par des contraintes technologiques de fabrication de la structure ou par  
25 des contraintes économiques. De préférence, l'épaisseur de la couche externe peut représenter moins de 10 % de l'épaisseur totale de la structure multicouche.

Selon une caractéristique de l'invention, la structure multicouche est sous forme d'un article tubulaire cylindrique ou non. Cet article est généralement fabriqué par mise en oeuvre d'une technique de coextrusion des différentes compositions. Une telle  
30 technique est par exemple, décrite dans le brevet européen 0436923.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, les articles sont des conduits ou tubes qui sont utilisés comme conduits de carburant dans les moteurs à explosion ou combustion interne. Ces articles peuvent également être des containers ou réservoirs devant contenir les carburants cités précédemment, la structure multicouche de  
35 l'invention formant les parois de ces récipients.

Selon un autre mode de l'invention, la structure multicouche de l'invention comprend des couches intermédiaires disposées entre les couches interne et externe décrites ci-dessus. Certaines de ces couches intermédiaires sont avantageusement

formées à partir d'une composition identique à celle formant la couche externe. Ces couches sont appelées couches intermédiaires de type externe. D'autres couches intermédiaires sont formées à partir d'une composition identique à celle formant la couche interne. De telles couches sont appelées couches intermédiaires de type interne.

Avantageusement, les couches intermédiaires de type interne et de type externe sont disposées de manière alternative.

Par ailleurs sans pour cela sortir du cadre de l'invention, la structure peut comprendre des couches intermédiaires réalisées à partir d'une composition différente de celles utilisées pour former les couches interne et externe.

Dans un mode de réalisation de l'invention, la structure multicouche peut comprendre comme couches extérieures à la structure des couches de type externe, entre ces deux couches extérieures est présent au moins une couche intermédiaire de type interne. Dans la configuration préférée de ce mode de réalisation, la structure est composée de deux couches extérieures de type couche externe et d'une couche intermédiaire de type couche interne qui confèrera les propriétés barrière aux vapeurs de carburant.

Les compositions polyamides thermoplastiques formant la couche interne et les couches intermédiaires de type interne comprennent avantageusement, une matrice à base d'un polymère thermoplastique polyamide et au moins un agent modificateur de la résistance aux chocs présent à une concentration pondérale comprise entre 10 et 50 % de la composition, le module de la dite composition étant inférieur à 1500 MPa, de préférence inférieur à 1000 MPa;

Les polyamides sont présents dans la composition à une concentration pondérale qui est avantageusement comprise entre 55 % et 70 %.

Les polymères préférés sont les Nylon 6,6, Nylon 6 ou leurs copolymères, ou des mélanges de ces polyamides avec d'autres polyamides.

Selon une autre caractéristique préférentielle de l'invention, la composition formant la couche interne comprend comme autre composant un agent extenseur de chaînes de la matrice polyamide présent à une concentration pondérale comprise entre 0,05 et 5 % de la matrice polyamide.

Selon encore une autre caractéristique préférée de l'invention, la composition comprend un agent plastifiant de la matrice polyamide présent à une concentration pondérale comprise entre 1 et 20 %, de préférence entre 5 et 10 % de ladite matrice polyamide.

L'agent modifiant la résistance aux chocs de la composition formant la couche externe est avantageusement un composé présentant une Tg inférieure à 0°C, et préférentiellement inférieure à -20°C. En outre, pour obtenir une composition présentant

un très faible module, par exemple inférieur à 1000 MPa, ce composé présente avantageusement un module inférieur à 200 MPa.

Les agents modificateurs préférés de l'invention sont des polyoléfines présentant ou non un caractère élastomérique.

- 5 Selon une caractéristique préférée de l'invention, au moins une partie des composés modificateurs de la résilience de la composition comprennent des fonctions polaires capables de réagir avec le polyamide. Ces fonctions polaires peuvent être, par exemple, des fonctions acides, anhydrides, acryliques, méthacryliques ou époxy.

10 Ces fonctions sont généralement greffées sur la chaîne macromoléculaire des composés.

Comme polyoléfines convenables pour l'invention, on peut citer les polyéthylènes, polypropylènes, polybutylènes ou les copolymères d'éthylène et d' $\alpha$ -oléfines tels que les éthylène / propylène diènes, les copolymères d'éthylène et de propylène.

- 15 Comme polymère particulièrement préféré, on peut citer les polyéthylènes à très faible densité connus sous l'appellation ULDPE. Ces composés sont des copolymères d'éthylène et d' $\alpha$ -oléfines comprenant de 4 à 10 atomes de carbone et présentant un indice de fluidité en milieu fondu (indice mesuré sous une charge de 2,16 kg à 190°C selon la norme ASTM D 1238) compris entre 0,5 et 7 g / 10 min., de préférence inférieur à 1 g / min. et, une densité inférieure à 0,9 g/cm<sup>3</sup>, avantageusement comprise entre 20 0,86 et 0,90 g/cm<sup>3</sup>.

- Avantageusement, le polyéthylène ULDPE comprend des fonctions polaires greffées telles que des fonctions acides ou anhydrides, par exemple des fonctions anhydrides maléïques. La concentration pondérale de ces fonctions polaires dans le polyéthylène ULDPE peut varier dans de larges limites. Par exemple, cette 25 concentration peut être comprise entre 0,01 % et 0,8 % en poids par rapport au poids de polyéthylène. Ces copolymères ULDPE sont connus depuis plusieurs années, ainsi que leurs procédés de fabrication. Ils sont notamment commercialisés par la Société ENICHEM sous la marque "Clearflex CH GO" ®.

- 30 Le copolymère greffé avec des fonctions polaires telles que l'anhydride maléïque est également connu et décrit notamment dans les demandes de brevets européens n° 0581360 et n° 0 646 247.

- La concentration en composé modifiant la résistance aux chocs ou résilience de la composition dépend notamment du niveau désiré de résistance au choc. De manière préférentielle, cette concentration est comprise entre 10 et 50 % en poids de la matrice polyamide, de préférence entre 20 et 40 %. 35

Les compositions convenables pour former la couche externe et les couches intermédiaires de type externe sont notamment celles décrites dans le brevet européen

N° 0588253 et la demande internationale N° WO 97/12938, qui sont intégrés par référence au présent texte.

Le premier copolyamide thermoplastique est un copolymère correspondant à ceux décrits dans les brevets US 5 256 460 ou EP 0588253 dont les textes sont inclus dans la présente demande.

A titre de copolyamide préféré, on peut citer les copolyamides 6 / 6.36 déjà décrits précédemment, ou les copolymères obtenus à partir des monomères  $\epsilon$ -caprolactame, hexaméthylènediamine et diacide undécanoïque.

Comme composé modifiant la résilience convenable pour l'invention, on peut citer, à titre d'exemple, les ionomères, les polymères ou copolymères de polyoléfines comprenant des groupes fonctionnels tels que des groupes carboxyliques, esters, anhydrides, glycidyles ou carboxylates comme l'anhydride maléique, les acides méthacryliques et acryliques. Ces groupes fonctionnels sont incorporés dans les polyoléfines par copolymérisation ou par greffage. On peut également citer les composés modifiant la résilience cités précédemment pour les compositions formant les couches de type interne.

De tels composés sont connus dans l'état de la technique et décrits dans de nombreuses publications.

Selon une autre caractéristique de l'invention, ces polymères ou copolymères comprenant des groupements fonctionnels peuvent être associés à d'autres composés modifiant la résilience, mais ne comportant pas de groupements fonctionnels permettant un accrochage avec la matrice thermoplastique. On peut citer à titre d'exemple les polymères et copolymères d'oléfines tels que le polyéthylène, le polypropylène, les copolymères d'éthylène et de propylène, les EPDM, EPR, le polystyrène butadiène bloc ou hydrogéné, les copolymères de polyoléfines avec l'acétate de vinyle.

De préférence, les agents modifiant la résilience comprennent toujours au moins un composé comprenant des groupements réactifs greffés tels que décrits ci-dessus, en mélange avec d'autres composés non greffés.

Les compositions formant les couches internes ou externes de la structure de l'invention peuvent également contenir un ou plusieurs autres composants. Ces composants sont des additifs qui ne modifient pas les caractéristiques fondamentales de la composition, mais améliorent sa stabilité chaleur ou lumière, son aptitude au démoulage par exemple.

Ainsi, on peut citer, à titre d'exemple, les stabilisateurs chaleurs tels que les halogénures d'alcalins ou de cuivre, les stabilisateurs lumières tels que les amines, phénols encombrés, les lubrifiants comme les cires, les agents de nucléation.

Bien entendu, les compositions utilisées pour la fabrication de la structure de l'invention peuvent également comprendre des pigments ou colorants, et les autres additifs usuellement employés dans les compositions thermoplastiques pour moulage.

5 Ces compositions sont préparées selon les méthodes usuelles de fabrication de mélange de polymères avec d'autres additifs, par mélange en milieu fondu des différents composants de la composition, par exemple dans des extrudeuses mono ou baxis.

D'autres buts, avantages et détails de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des exemples donnés ci-dessous uniquement à titre indicatif.

10 Les propriétés améliorées de la structure de l'invention sont illustrées par la réalisation d'un tube de diamètre interne 6mm et de diamètre externe 8 mm, formé par coextrusion de deux compositions A et B pour obtenir une structure à deux couches superposées conforme à l'invention.

La composition A, utilisée pour former la couche externe du tube, a la composition 15 suivante :

Copolyamide 6/6-36 : 70 % poids  
NYCOA 2012 ®

20 Agent modifiant la résilience : 30 % poids  
EXXELOR VA 1803 ®

La composition B formant les couches internes a la composition pondérale suivante :

25 Polyamide 6 ( $\eta_{rel} = 3,8$ ) : 64,4%  
Agent modifiant la résilience : 28,0 %  
( PRIMEFLEX® AFG4W )  
Plastifiant : 7,0 %  
( N-BBSA ou N-butyl benzène sulfonamide )  
Antioxydant : 0,30 %  
Lubrifiant (stéarate de calcium) : 0,30 %

30 La couche externe a une épaisseur 0,3 mm, l'épaisseur de la couche interne étant de 0,7 mm.

Un tube d'épaisseur de couche équivalente, c'est à dire égale à 1 mm, est fabriquée à partir d'une composition à base de Polyamide 12.

35 Les propriétés des deux tubes ont été déterminées et sont rassemblées dans le tableau I ci-dessous :

Tableau I

Propriétés	Structures	
	Deux couches A/B (conforme à l'invention)	Monocouche en PA 12 (comparatif)
Stress-Cracking "Test au $ZnCl_2$ " ① (Heures)	> 500	> 500
Résistance à la traction à 23°C (N / mm <sup>2</sup> )	25	33-27
Pression d'éclatement à 23°C ② (bar)	90	90
stabilité dimensionnelle③ dans le méthanol à 40 C pendant 72 H (%)	< 1,5	< 1,5
Perméabilité④ au carburant sans plomb à 40°C (g/m <sup>2</sup> .jour)	0,5	4,8

- 5 les propriétés ci-dessus sont déterminées selon des méthodes normalisées dont certaines sont données ci-dessous.

① La détermination de la résistance au "Stress Cracking" dans une solution de  $ZnCl_2$  est réalisée selon la procédure décrite dans la norme internationale SAE J 844 émise en  
 10 juin 1963 et révisée le 12 juin 1990. Ce test consiste à soumettre un tube de diamètre intérieur de 6 mm et de diamètre extérieur de 8 mm, extrudé avec le matériau à tester, à une courbure de rayon déterminé et d'immerger le tube ainsi courbé dans une solution fraîche à 50 % en poids de chlorure de zinc pendant 200 heures à 24°C. Après retrait  
 15 du tube de la solution, aucune fissure ne doit apparaître sur la surface externe de celui-ci-

② La pression d'éclatement est également déterminée selon la procédure décrite dans la norme SAE J 844 citée précédemment, et consiste à déterminer à quelle  
 20 pression un tube éclate après maintien de la pression pendant une durée de 3 à 15 secondes.

③ L'élongation dans le méthanol est déterminée sur les tubes extrudés selon le test suivant : des barres rondes métalliques de diamètre externe sensiblement égal au diamètre interne des tubes à tester sont introduites à l'intérieur des morceaux de tubes de longueur au moins égale à 300 mm, pour éviter toute déformation, par exemple flexion ou torsion, des tubes à tester.

L'ensemble est conditionné par maintien pendant 48 heures dans une chambre à une température de 80°C. Ensuite l'ensemble est amené à température ambiante et la barre ronde est extraite. Le tube est ensuite fixé sur un équipement permettant de mettre et maintenir les tubes en communication avec un réservoir contenant du méthanol. Des marques sont réalisées sur le tube et leur position est déterminée. Une quantité déterminée de méthanol est introduite dans les tubes, cette quantité sera maintenue sensiblement constante pendant toute l'opération par addition automatique à partir du réservoir précité. L'ensemble est ensuite chauffé et maintenu à 40°C pendant 72 heures. Après arrêt du chauffage, l'ensemble revient à température ambiante en 2 à 3 heures. La nouvelle position des marques sur le tube est déterminée. Le pourcentage d'allongement dans le méthanol est calculé par comparaison des positions initiales et finales des marques.

④ La perméabilité des tubes fabriqués est évaluée par une méthode statique. Un échantillon de tube de longueur 300 mm est fermé à une de ses extrémités avec un bouchon de NYLON recouvert par une colle résistante au carburant. Le tube est connecté par son autre extrémité à un réservoir de carburant d'une capacité de 25 cm<sup>3</sup>, pour ainsi maintenir constante la composition du carburant dans le tube. Le tube est conditionné en température et en imprégnation de fluide pour ainsi obtenir une mesure directe de la perméabilité. Les essais sont réalisés à 40°C et la diffusion est déterminée par la perte de poids pendant une durée déterminée, par exemple après des durées de 24 heures.

Ainsi, la perméabilité correspond à la vitesse de perte de poids de l'échantillon déterminée quand la perte de poids pour des durées successives est constante.

Le carburant utilisé est un carburant sans plomb appelé "FUEL C".

30

La contrainte de traction à la rupture est déterminé par dynamométrie sur des morceaux de tube ayant une longueur de 200 mm. Pour éviter toute déformation des tubes dans les mâchoires du dynamomètre, on insère deux barres rondes métalliques aux extrémités des tubes; ces barres ayant une longueur équivalente au trait de tube serré dans la mâchoire et un diamètre sensiblement égal au diamètre interne des tubes.

35

## REVENDEICATIONS

- 1- Structure multicouche comprenant au moins une couche interne et au moins une couche externe, caractérisée en ce qu'au moins la couche interne est formée à partir d'une composition comprenant au moins un polyamide thermoplastique et au moins un agent modificateur de la résistance aux chocs présent à une concentration pondérale comprise entre 10 et 50 % de ladite composition, et en ce qu'au moins la couche externe est formée à partir d'une composition comprenant comme matrice polymérique une composition polyamide choisie dans le groupe comprenant :
- (i) un copolymère thermoplastique polyamide obtenu par copolymérisation de  $\epsilon$ -caprolactame avec au moins un des monomères choisis dans le groupe comprenant :
- un aminoacide comprenant au moins 9 atomes de carbone, ou le lactame correspondant
  - un mélange d'hexaméthylènediamine avec un diacide comprenant au moins 9 atomes de carbone,
- le rapport pondéral entre l' $\epsilon$ -caprolactame et le total hexaméthylènediamine et diacide et/ou ledit aminoacide étant compris entre 4 et 9,
- (ii) un mélange d'au moins ledit copolymère polyamide thermoplastique (i) et d'au moins un second polyamide ou copolyamide thermoplastique obtenu par polymérisation de monomères comprenant moins de 9 atomes de carbone, la teneur pondérale du second polymère ou copolymère dans la matrice polymérique est comprise entre 0 et 80 % en poids.
- 2- Structure selon la revendication 1, caractérisée en ce que , et en ce que la composition formant la couche externe comprenant un agent modifiant la résilience
- 3- Structure selon la revendication 2, caractérisée en ce que la teneur en agent modifiant la résilience présent dans la couche externe quand la matrice polymérique est formée par le mélange (ii), est comprise entre 5 % et 50 % en poids de la composition thermoplastique formant ladite couche.
- 4- Structure selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle forme un conduit, un tube, ou les parois d'une enceinte.
- 5- Structure selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle comprend des couches intermédiaires disposées entre les couches externe et interne..

6- Structure selon la revendication 5, caractérisée en ce que certaines desdites couches intermédiaires sont formées à partir d'une composition semblable à celle formant la couche externe de la structure.

5        7- Structure selon la revendication 5, caractérisée en ce que certaines des couches intermédiaires sont formées à partir d'une composition semblable à celle formant la couche interne.

10       8- Structure selon l'une des revendications 5 à 7, caractérisée en ce que les couches intermédiaires de type interne et les couches intermédiaires de type externe sont disposées de manière alternative dans le sens transversal de la structure.

15       9- Structure selon l'une des revendications 5 à 8, caractérisée en ce qu'elle comprend des couches extérieures formées par une composition semblable à celle formant la couche externe, et au moins une couche intermédiaire formée par une composition du type de celle formant les couches de type interne.

20       10- Structure selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition formant la couche externe et/ou les couches intermédiaires de type externe comprend un premier copolyamide thermoplastique du type 6/6-36, et un second polyamide thermoplastique du type PA 6.

25       11- Structure selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition formant la couche externe et/ou les couches intermédiaires de type externe comprend un agent modifiant la résilience, avantageusement cet agent comprenant des groupes fonctionnels pouvant réagir avec le ou les polyamide.

30       12- Structure selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition formant la couche interne et/ou les couches intermédiaires de type interne a un module inférieur à 1500MPa, de préférence inférieur à 1000 MPa.

35       13- Structure selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition formant la couche interne comprend un agent extenseur de chaîne de la matrice polyamide présent à une concentration pondérale comprise entre 0,05% et 5% de la matrice polyamide

14- Structure selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'agent modificateur de la résilience contenu dans la composition formant la couche interne est choisi dans le groupe comprenant des composés présentant une Tg inférieure à 0°C et un module inférieur à 200 Mpa.

5

15- Structure selon la revendication 14, caractérisée en ce que le dit agent modificateur de la résilience est un composé choisi dans le groupe des polyoléfinés.

10

16- Structure selon la revendication 14 ou 15, caractérisée en ce qu'au moins une partie des agents modificateurs de la résilience comprennent des fonctions polaires capables de réagir avec la matrice polyamide.

15

17- Structure selon la revendication 16, caractérisée en ce que les fonctions polaires sont choisies dans le groupe comprenant les fonctions acides, anhydrides, acryliques, méthacryliques, époxy.

20

18- Structure selon l'une des revendications 15 à 17, caractérisée en ce que l'agent modificateur de résilience est un polyéthylène à très faible densité (ULDPE) présentant une densité inférieure à 0,9 et un indice de fluidité en milieu fondu compris entre 0,1 et 7 g / 10 min. mesuré à 190°C sous une charge de 2,16 Kg, de préférence inférieur à 1 g / 10 min.

25

19- Structure selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition formant la couche interne et/ou les couches intermédiaires de type interne comprend un agent plastifiant du polyamide présent à une concentration pondérale comprise entre 1 et 20% en poids par rapport à la matrice polyamide, de préférence entre 5 et 10%.

30

20- Tube ou conduit caractérisé en ce que la paroi de ce tube ou conduit a une structure multicouche selon l'une des revendications précédentes.

formées à partir d'une composition identique à celle formant la couche externe. Ces couches sont appelées couches intermédiaires de type externe. D'autres couches intermédiaires sont formées à partir d'une composition identique à celle formant la  
5 couche interne. De telles couches sont appelées couches intermédiaires de type interne.

Avantageusement, les couches intermédiaires de type interne et de type externe sont disposées de manière alternative dans le sens transversal de la structure.

Par ailleurs sans pour cela sortir du cadre de l'invention, la structure peut  
10 comprendre des couches intermédiaires réalisées à partir d'une composition différente de celles utilisées pour former les couches interne et externe.

Dans un mode de réalisation de l'invention, la structure multicouche peut comprendre comme couches extérieures à la structure des couches de type externe, entre ces deux couches extérieures est présent au moins une couche intermédiaire de  
15 type interne. Dans la configuration préférée de ce mode de réalisation, la structure est composée de deux couches extérieures de type couche externe et d'une couche intermédiaire de type couche interne qui confèrera les propriétés barrière aux vapeurs de carburant.

Les compositions polyamides thermoplastiques formant la couche interne et les  
20 couches intermédiaires de type interne comprennent avantageusement, une matrice à base d'un polymère thermoplastique polyamide et au moins un agent modificateur de la résistance aux chocs présent à une concentration pondérale comprise entre 10 et 50 % de la composition, le module de la dite composition étant inférieur à 1500 MPa, de préférence inférieur à 1000 MPa.

25 Les polyamides sont présents dans la composition à une concentration pondérale qui est avantageusement comprise entre 55 % et 70 %.

Les polymères préférés sont les Nylon 6,6, Nylon 6 ou leurs copolymères, ou des mélanges de ces polyamides avec d'autres polyamides.

Selon une autre caractéristique préférentielle de l'invention, la composition formant  
30 la couche interne comprend comme autre composant un agent extenseur de chaînes de la matrice polyamide présent à une concentration pondérale comprise entre 0,05 et 5 % de la matrice polyamide.

Selon encore une autre caractéristique préférée de l'invention, la composition comprend un agent plastifiant de la matrice polyamide présent à une concentration  
35 pondérale comprise entre 1 et 20 % , de préférence entre 5 et 10 % de ladite matrice polyamide.

L'agent modifiant la résistance aux chocs de la composition formant la couche externe est avantageusement un composé présentant une Tg inférieure à 0°C, et préférentiellement inférieure à -20°C. En outre, pour obtenir une composition présentant

un très faible module, par exemple inférieur à 1000 MPa, ce composé présente avantageusement un module inférieur à 200 MPa.

Les agents modificateurs préférés de l'invention sont des polyoléfines présentant ou non un caractère élastomérique.

- 5 Selon une caractéristique préférée de l'invention, au moins une partie des composés modificateurs de la résilience de la composition comprennent des fonctions polaires capables de réagir avec le polyamide. Ces fonctions polaires peuvent être, par exemple, des fonctions acides, anhydrides, acryliques, méthacryliques ou époxy.

10 Ces fonctions sont généralement greffées sur la chaîne macromoléculaire des composés.

Comme polyoléfines convenables pour l'invention, on peut citer les polyéthylènes, polypropylènes, polybutylènes ou les copolymères d'éthylène et d' $\alpha$ -oléfines tels que les éthylène / propylène diènes, les copolymères d'éthylène et de propylène.

- 15 Comme polymère particulièrement préféré, on peut citer les polyéthylènes à très faible densité connus sous l'appellation ULDPE. Ces composés sont des copolymères d'éthylène et d' $\alpha$ -oléfines comprenant de 4 à 10 atomes de carbone et présentant un indice de fluidité en milieu fondu (indice mesuré sous une charge de 2,16 kg à 190°C selon la norme ASTM D 1238) compris entre 0,1 et 7 g / 10 min., avantageusement entre 0,5 et 7 g / 10 min., de préférence inférieur à 1 g / min. et, une densité inférieure à 20 0,9 g/cm<sup>3</sup>, avantageusement comprise entre 0,86 et 0,90 g/cm<sup>3</sup>.

Avantageusement, le polyéthylène ULDPE comprend des fonctions polaires greffées telles que des fonctions acides ou anhydrides, par exemple des fonctions anhydrides maléïques. La concentration pondérale de ces fonctions polaires dans le polyéthylène ULDPE peut varier dans de larges limites. Par exemple, cette 25 concentration peut être comprise entre 0,01 % et 0,8 % en poids par rapport au poids de polyéthylène. Ces copolymères ULDPE sont connus depuis plusieurs années, ainsi que leurs procédés de fabrication. Ils sont notamment commercialisés par la Société ENICHEM sous la marque "Clearflex CH GO" ®.

- 30 Le copolymère greffé avec des fonctions polaires telles que l'anhydride maléïque est également connu et décrit notamment dans les demandes de brevets européens n° 0581360 et n° 0 646 247.

La concentration en composé modifiant la résistance aux chocs ou résilience de la composition dépend notamment du niveau désiré de résistance au choc. De manière préférentielle, cette concentration est comprise entre 10 et 50 % en poids de la matrice 35 polyamide, de préférence entre 20 et 40 %.

Les compositions convenables pour former la couche externe et les couches intermédiaires de type externe sont notamment celles décrites dans le brevet européen

N° 0588253 et la demande internationale N° WO 97/12938.

Le premier copolyamide thermoplastique est un copolymère correspondant à ceux décrits dans les brevets US 5 256 460 ou EP 0588253.

5 A titre de copolyamide préféré, on peut citer les copolyamides 6 / 6.36 déjà décrits précédemment, ou les copolymères obtenus à partir des monomères  $\epsilon$ -caprolactame, hexaméthylènediamine et diacide undécanoïque.

La composition formant la couche externe et/ou les couches intermédiaires de type externe peut comprendre un premier copolyamide thermoplastique du type 6/6-36, et un second polyamide thermoplastique du type PA 6

10 Comme composé modifiant la résilience convenable pour l'invention, on peut citer, à titre d'exemple, les ionomères, les polymères ou copolymères de polyoléfines comprenant des groupes fonctionnels tels que des groupes carboxyliques, esters, anhydrides, glycidyles ou carboxylates comme l'anhydride maléique, les acides méthacryliques et acryliques. Ces groupes fonctionnels sont incorporés dans les  
15 polyoléfines par copolymérisation ou par greffage. On peut également citer les composés modifiant la résilience cités précédemment pour les compositions formant les couches de type interne.

De tels composés sont connus dans l'état de la technique et décrits dans de nombreuses publications.

20 Selon une autre caractéristique de l'invention, ces polymères ou copolymères comprenant des groupements fonctionnels peuvent être associés à d'autres composés modifiant la résilience, mais ne comportant pas de groupements fonctionnels permettant un accrochage avec la matrice thermoplastique. On peut citer à titre d'exemple les polymères et copolymères d'oléfines tels que le polyéthylène, le polypropylène, les  
25 copolymères d'éthylène et de propylène, les EPDM, EPR, le polystyrène butadiène bloc ou hydrogéné, les copolymères de polyoléfines avec l'acétate de vinyle.

De préférence, les agents modifiant la résilience comprennent toujours au moins un composé comprenant des groupements réactifs greffés tels que décrits ci-dessus, en mélange avec d'autres composés non greffés.

30 Les compositions formant les couches internes ou externes de la structure de l'invention peuvent également contenir un ou plusieurs autres composants. Ces composants sont des additifs qui ne modifient pas les caractéristiques fondamentales de la composition, mais améliorent sa stabilité chaleur ou lumière, son aptitude au démoulage par exemple.

35 Ainsi, on peut citer, à titre d'exemple, les stabilisateurs chaleurs tels que les halogénures d'alcalins ou de cuivre, les stabilisateurs lumières tels que les amines, phénols encombrés, les lubrifiants comme les cires, les agents de nucléation.

## REVENDECATIONS

1- Structure multicouche comprenant au moins une couche interne et au moins une  
5 couche externe, caractérisée en ce qu'au moins la couche interne est formée à partir  
d'une composition comprenant au moins un polyamide thermoplastique et au moins un  
agent modificateur de la résistance aux chocs présent à une concentration pondérale  
comprise entre 10 et 50 % de ladite composition, et en ce qu'au moins la couche externe  
est formée à partir d'une composition comprenant comme matrice polymérique une  
10 composition polyamide choisie dans le groupe comprenant :

(i) un copolymère thermoplastique polyamide obtenu par copolymérisation de  $\epsilon$ -  
caprolactame avec au moins un des monomères choisis dans le groupe comprenant :

- un aminoacide comprenant au moins 9 atomes de carbone, ou le lactame  
correspondant
- 15 • un mélange d'hexaméthylènediamine avec un diacide comprenant au moins  
9 atomes de carbone,

le rapport pondéral entre l' $\epsilon$ -caprolactame et le total hexaméthylènediamine et diacide  
et/ou ledit aminoacide étant compris entre 4 et 9,

(ii) un mélange d'au moins ledit copolymère polyamide thermoplastique (i) et d'au  
20 moins un second polyamide ou copolyamide thermoplastique obtenu par polymérisation  
de monomères comprenant moins de 9 atomes de carbone, la teneur pondérale du  
second polymère ou copolymère dans la matrice polymérique est comprise entre  
0 et 80 % en poids.

25 2- Structure selon la revendication 1, caractérisée en ce que la composition  
formant la couche externe comprend agent modifiant la résilience

3- Structure selon la revendication 2, caractérisée en ce que la teneur en agent  
modifiant la résilience présent dans la couche externe quand la matrice polymérique est  
30 formée par le mélange (ii), est comprise entre 5 % et 50 % en poids de la composition  
thermoplastique formant ladite couche.

4- Structure selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle forme  
un conduit, un tube, ou les parois d'une enceinte.

35 5- Structure selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle  
comprend des couches intermédiaires disposées entre les couches externe et interne.

THIS PAGE BLANK (USPTO)